

10/528654  
Rec'd PCT/PTO 22 MAR 2005

PCT/JP 03/11813

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

17.09.03

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application: 2002年 9月25日

出 願 番 号  
Application Number: 特願2002-278334  
[ST. 10/C]: [JP2002-278334]

REC'D 06 NOV 2003

W. O. PCT

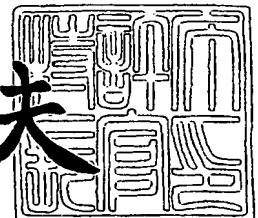
出 願 人  
Applicant(s): 呉羽化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2003年10月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



【書類名】 特許願

【整理番号】 02PKU02

【提出日】 平成14年 9月25日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08F 14/18  
C08F 14/22

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社  
錦総合研究所内

【氏名】 多田 正人

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社  
錦総合研究所内

【氏名】 葛尾 巧

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社  
錦総合研究所内

【氏名】 池田 司

【発明者】

【住所又は居所】 福島県いわき市錦町落合 1 6 呉羽化学工業株式会社  
錦総合研究所内

【氏名】 鈴木 和元

【特許出願人】

【識別番号】 000001100

【住所又は居所】 東京都中央区日本橋堀留町 1 丁目 9 番 1 1 号

【氏名又は名称】 呉羽化学工業株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100082795

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩本 久美子

【電話番号】 03-5296-7716

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 009461

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0107145

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 ポリ弗化ビニリデン系共重合体及びその溶液

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ジメチルフォルムアミドの光散乱強度 ( $I_0$ ) に対するジメチルフォルムアミドを溶媒としたポリ弗化ビニリデン系共重合体の濃度が 15% の溶液の光散乱強度 ( $I$ ) の比 ( $I/I_0$ ) が 10 以下であることを特徴とするポリ弗化ビニリデン系共重合体。

【請求項 2】 ポリ弗化ビニリデン系共重合体が、弗化ビニリデンと 1 弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと 3 弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと 4 弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと 6 弗化プロピレンとの共重合体、弗化ビニリデンと 3 弗化エチレンと 4 弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと 3 弗化エチレンと 3 弗化塩化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと 3 弗化エチレンと 6 弗化プロピレンとの共重合体、及び弗化ビニリデンと 4 弗化エチレンと 6 弗化プロピレンとの共重合体から選ばれる少なくとも 1 種からなる請求項 1 に記載のポリ弗化ビニリデン系共重合体。

【請求項 3】 弗化ビニリデンの含有量が 40 モル%以上 90 モル%以下である請求項 2 に記載のポリ弗化ビニリデン系共重合体。

【請求項 4】 請求項 1 から請求項 3 のいずれかに記載のポリ弗化ビニリデン系共重合体と該共重合体を溶解可能な有機溶媒とからなるポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液。

【請求項 5】 ポリ弗化ビニリデン系共重合体 100 質量部に対して、該共重合体を溶解可能な有機溶媒 100 質量部以上 10000 質量部以下含有してなることを特徴とする請求項 4 に記載のポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液。

【請求項 6】 有機溶媒がジエチルカーボネートであることを特徴とする請求項 4 または請求項 5 に記載のポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電気的な耐性に優れた薄膜を形成するのに好適なポリ弗化ビニリデ

ン系共重合体およびその溶液に関する。

## 【0002】

### 【従来の技術】

ポリ弗化ビニリデン系樹脂は、強誘電性を示す樹脂として広く知られており、その特徴を活かし、焦電センサー、音響センサー、スピーカーなどに用いられている。また、近年、その強誘電性を活用した記録装置への適用が検討されている。例えば、ポリ弗化ビニリデン系樹脂の強誘電性を利用した光メモリー装置が提案されている（特開昭55-126905号、特開昭59-215096号、特開昭59-215097号、特開昭64-16853号、特開平1-256047号、特開平1-256098号）。また、ポリ弗化ビニリデン系樹脂を使用した強誘電体メモリ（特開昭61-48983号、特開平6-150684号、PCT国際公開WO99-12170号）、さらにはポリ弗化ビニリデン系樹脂を使用したアクティブマトリクス基板（特開平1-167732号）も提案されている。

## 【0003】

上記のような用途にポリ弗化ビニリデン系樹脂を使用する場合には、容易に大容量の記憶媒体が得られる利点がある。また、容量を増大するために薄膜化を進めると、分極に使用する電圧を低くできるという利点もある。さらに、薄膜を積層化することにより、記録密度を向上できるという利点もある。

## 【0004】

しかしながら、ポリ弗化ビニリデン系樹脂は、均一な薄膜を形成することが難しいという問題がある。特に、半導体基板や金属基板の上に薄膜と電極を形成し、これらを積層する場合、薄膜が均一でないと均質な積層体を形成することができない。不均一な薄膜に、分極のための高電界を印可すると、短絡したり、薄膜内での特性が不均一となったりするなどの問題が生じる。

## 【0005】

### 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、このようなポリ弗化ビニリデン系樹脂の薄膜形成における問題点を解決するためになされたものであり、均質な薄膜を形成することができるポリ弗

化ビニリデン系共重合体およびその溶液を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、ジメチルフォルムアミドの光散乱強度 ( $I_0$ ) に対するジメチルフォルムアミドを溶媒としたポリ弗化ビニリデン系共重合体の濃度が 15% の溶液の光散乱強度 ( $I$ ) の比 ( $I/I_0$ ) が 10 以下であることを特徴とするポリ弗化ビニリデン系共重合体に関する。

【0007】

本発明はまた、上記ポリ弗化ビニリデン系共重合体と該共重合体を溶解可能な有機溶媒とからなることを特徴とするポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液に関する。

【0008】

重合反応によって得られるポリ弗化ビニリデン系共重合体は、分子量の異なる共重合体からなると考えられ、本発明者らは、これらの内、比較的分子量の小さい共重合体を選択的に取り出すことができれば、均質なポリ弗化ビニリデン系共重合体の薄膜が得られるのではないかと考えた。そこで、重合後のポリ弗化ビニリデン系共重合体から、分子量の比較的大きいと思われるポリ弗化ビニリデン系共重合体を分離排除し、分子量の比較的小さいポリ弗化ビニリデン系共重合体を選択的に取得する手段を考案して、これを分離操作の行われないポリ弗化ビニリデン系共重合体と比較した。その結果、選択的に取得された比較的分子量の小さいと思われるポリ弗化ビニリデン系樹脂は、均質な薄膜を得るのに好適であることが判明した。

【0009】

本発明者らの研究によれば、分離操作により選択的に取得されるポリ弗化ビニリデン系共重合体と、分離操作の行われないポリ弗化ビニリデン系共重合体を、インヘレント粘度によって比較しても明確な差異を認めることができないのに対し、光学的手段により比較することにより、それらの物性の差異を明確に把握することができることが判明した。

【0010】

重合後のポリ弗化ビニリデン系共重合体の中から、比較的分子量の小さいと思われるポリ弗化ビニリデン系共重合体のみを得るためには、後記するように、例えば、重合後のポリ弗化ビニリデン系共重合体のスラリー又はウェットケーキを水中あるいは該共重合体を溶解しない有機溶媒中に分散攪拌後静置し、上部に浮遊する共重合体粉末のみを分離回収する操作を行うことによって可能である。そして、分離回収する操作を繰り返し行うことにより、より望ましい物性のポリ弗化ビニリデン系共重合体を得られる。

#### 【0011】

本発明者らは、ジメチルフォルムアミドを溶媒としたポリ弗化ビニリデン系共重合体の濃度が15%の溶液の光散乱強度 ( $I$ ) を測定し、ブランク、すなわちジメチルフォルムアミドの光散乱強度 ( $I_0$ ) に対する比 ( $I/I_0$ ) を求めることにより、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の物性を特定し、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の光散乱強度比 ( $I/I_0$ ) が10以下であると、該共重合体を溶媒に溶解して薄膜を形成して、この薄膜の表面に電極を形成して電圧を印可した場合に問題無く分極が可能な均質な薄膜を得ることができることを見出した。ポリ弗化ビニリデン系共重合体の光散乱強度比 ( $I/I_0$ ) は、望ましくは6以下であり、より小さいほど望ましい。上記分離回収操作をより多く繰り返すことによって、光散乱強度比 ( $I/I_0$ ) がより小さいポリ弗化ビニリデン系共重合体を得ることができる。

#### 【0012】

本発明において、ポリ弗化ビニリデン系共重合体とは、弗化ビニリデンと1弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと3弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと4弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと6弗化プロピレンとの共重合体、弗化ビニリデンと3弗化エチレンと4弗化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと3弗化エチレンと3弗化塩化エチレンとの共重合体、弗化ビニリデンと3弗化エチレンと6弗化プロピレンとの共重合体、及び弗化ビニリデンと4弗化エチレンと6弗化プロピレンとの共重合体から選ばれる少なくとも1種である。

#### 【0013】

ポリ弗化ビニリデン系樹脂の薄膜に電界を印可して分極した状態で使用するという用途のためには、上記の中では、分極性の優れた弗化ビニリデンと3弗化エチレンとの共重合体が特に好ましい。

#### 【0014】

また、本発明のポリ弗化ビニリデン系共重合体においては、弗化ビニリデン40モル%以上90モル%以下含有するものが好ましい。弗化ビニリデンの含有量が40モル%未満では薄膜を形成しても強誘電性を示し薄膜を得ることが困難である。90モル%を超えると強誘電性を示す薄膜を得ることが困難であるばかりでなく均質な薄膜を得ることが難しい。弗化ビニリデンの含有量のより望ましい範囲は、50モル%以上85モル%以下である。

#### 【0015】

ポリ弗化ビニリデン系共重合体は、共重合体を構成するモノマーを、溶液重合、乳化重合、懸濁重合などの公知の方法により重合することができるが、懸濁重合法が望ましい。懸濁重合法においては、懸濁剤を用いて弗化ビニリデンモノマーをこれと共重合可能なモノマーとともに水中に分散し、生成したモノマーの液滴中に可溶性重合開始剤の存在下に重合を進行させる。生成重合体の後処理が容易であり、加工性、機械物性並びに熱安定性に優れたポリ弗化ビニリデン系共重合体を得られる。

#### 【0016】

本発明にかかるポリ弗化ビニリデン系共重合体は、以下の回収方法により得ることができる。すなわち、重合後のポリ弗化ビニリデン系共重合体のスラリーまたはウェットケーキを水中あるいは該共重合体を溶解しない有機溶媒中に分散攪拌した後静置する。静置後、上部に浮遊する共重合体粒子と下部に沈降する共重合体粒子を分離し、上部に浮遊した共重合体粉末を回収する。攪拌・静置によって、分子量の大きい共重合体粒子が取り除かれる。攪拌・静置・分離の操作を繰り返すことにより、分子量の大きい共重合体粒子がさらに除かれて、より均一な共重合体粉末を回収することができる。

#### 【0017】

ポリ弗化ビニリデン系共重合体を溶解しない有機溶媒としては、メチルアルコ



ール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エチレングリコールなどのアルコール類、ペンタン、ヘキサン、デカン、テトラデカン、トリデカンなどの飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、四塩化炭素、ジクロロエチレン、トリクロロエチレン、*o*-ジクロロベンゼンなどの有機ハロゲン化合物である。

#### 【0018】

ポリ弗化ビニリデン系共重合体のスラリーまたはウェットケーキを水中あるいは該共重合体を溶解しない有機溶媒中に分散攪拌する際には、スラリーまたはウェットケーキの容積に対して、2倍以上から20倍以下の量の水または有機溶媒を使用する。2倍未満では比較的重い共重合体粉末を分離することが困難であり、また20倍を超えると効率良く分離することができないからである。

#### 【0019】

また、分散攪拌、静置する際の温度としては、重合助剤などの成分を同時除去できる効果の点から、室温以上100℃未満の温度が望ましい。より望ましくは、50℃以上98℃以下である。また、静置する時間は、ポリ弗化ビニリデン系共重合体とこれを分散する水または有機溶媒の量にもよるが、概ね10分から3時間、好ましくは20分から1時間である。

#### 【0020】

上記のようにして得られる本発明にかかるポリ弗化ビニリデン系共重合体は、該共重合体を溶解可能な有機溶媒に溶解することにより、薄膜形成に適したポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液を得ることができる。ポリ弗化ビニリデン系共重合体を溶解可能な有機溶媒としては、アセトン、テトラヒドロフラン (THF)、メチルエチルケトン (MEK)、ジメチルホルムアミド (DMF)、ジメチルアセトアミド、テトラメチルユリア、トリメチルフォスフェート、メチルイソブチルケトン (MIBK)、ブチルアセテート、シクロヘキサノン、ダイアセトンアルコール、ジイソブチルケトン (DIBK)、ブチルラクトン、テトラエチルユリア、イソホロン、トリエチルフォスフェート、カルビトールアセテート、ジエチルカーボネート (DEC)、プロピレンカーボネート、ジメチルフタレート、*N*-メチルピロリドン、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチルメタクリレート、

エチルアクリレートなどのエステル類、ジメチルアミン、トリエチルアミン、アニリンなどのアミン類、エチルエーテル、ブチルエーテル、ジオキサン、エチレンオキサイド、シクロヘキサンなどのエーテル類、アクリロニトリルなどのシアニ系化合物、無水酢酸などの有機酸類が挙げられる。また、必要に応じてこれらの有機溶媒を2種以上併用することもできる。上記の有機溶媒の中では、アセトン、テトラヒドロフラン、MEK、ジメチルホルムアミド、ジメチアセトアミド、テトラメチルユリア、トリメチルフォスフェート、ジエチルカーボネート、N-メチルピロリドンがポリ弗化ビニリデン系共重合体を速やかに溶解する点、及び薄膜を形成する際に除去しやすい点から、好ましい。このなかでも、ジエチルカーボネートは、溶液にした際に着色が無く安定性に優れていること、薄膜を形成する際の揮発性の制御がし易いこと、毒性が低いことから、特に好ましい。

#### 【0021】

また、ポリ弗化ビニリデン系共重合体とこれを溶解する有機溶媒とから溶液を得る際には、該共重合体の溶解を速やかに行うために、加温あるいは攪拌を適宜行うことが好ましい。なお、該共重合体の変質を抑制するために、不活性ガス雰囲気下で溶解することが望ましい。

#### 【0022】

ポリ弗化ビニリデン系共重合体とこれを溶解する有機溶媒との配合量は、ポリ弗化ビニリデン系共重合体100質量部に対して、有機溶媒100質量部以上10000質量部以下である。ポリ弗化ビニリデン系共重合体100質量部に対して有機溶媒が100質量部未満の場合には、溶液が粘調となり均一な薄膜を得ることが困難となり、有機溶媒が10000質量部を超えると、薄膜の厚みを制御することが難しくなるからである。ポリ弗化ビニリデン系共重合体100質量部に対して、有機溶媒の量は、好ましくは400質量部以上5000質量部以下、より好ましくは600質量部以上2000質量部以下である。

#### 【0023】

ポリ弗化ビニリデン系共重合体とこれを溶解する有機溶媒からなる溶液には、本発明の目的の範囲内で、必要に応じて酸化防止剤、接着性改良材、結晶核剤などの各種助剤を添加することは何ら差し支えない。

## 【0024】

## 【実施例】

以下に、本発明を実施例に基づいて詳細に説明するが、本発明は、これら実施例の範囲に限定されるものではない。実施例において、物性の測定は以下のようにして行った。

## 【0025】

## 〔光散乱強度比の測定〕

ポリ弗化ビニリデン系共重合体またはポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂（以下「ポリマー」と称す）とジメチルフォルムアミド（DMF）をガラス容器に入れ、ポリマー濃度が15%となるように調整する。これを50℃まで昇温したのち、1時間攪拌しポリマーを溶解する。室温まで冷却後、得られた容器を石英ガラス製容器に入れ、米国ベックマン・コールター社製サブミクロンパーティクルアナライザー N4SD型を使用して光散乱強度（I）を測定する。次いでDMFを石英ガラス容器に入れ、同様に溶媒のみについて光散乱強度（I<sub>0</sub>）を測定し、（I）及び（I<sub>0</sub>）から光散乱強度比（I/I<sub>0</sub>）を求める。

## 【0026】

## 〔表面粗さの測定〕

ポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂からなる薄膜の表面粗さを、キーエンス株式会社製超深度形状測定顕微鏡 VK-8500型を使用して、光学的倍率を50倍、測定範囲を縦298μm、横223μmとし、ピッチ0.01μmにおいて測定した。

## 【0027】

## 〔実施例1〕

内容量10リットルのオートクレーブに、イオン交換水8192g、メチルセルロース3.2g、ジノルマルプロピルパーオキシジカーボネート25.6g、弗化ビニリデン2461g、3弗化エチレン739gを仕込み（弗化ビニリデンと3弗化エチレンの仕込みモル比81/19）、25℃まで1時間で昇温し、昇温開始から20.7時間の懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水した後、ウェットケーキを洗浄缶へ移した。

## 【0028】

次いで、約5倍量の純水を上記洗浄缶に投入し、1分間攪拌した。その後、攪拌を停止し60分間静置した。その結果、洗浄缶上部に浮き上がるポリマー粒子と、下部に沈降するポリマー粒子とに分かれた。これらを分離するために、洗浄缶の底部から洗浄に使用した純水と沈降したポリマー粒子とを洗浄缶から抜き出し、洗浄缶上部に浮き上がったポリマー粒子を洗浄缶に残した。この5倍量の純水を洗浄缶に投入し、攪拌・静置・分離の一連の操作を合計3回行った。

## 【0029】

水洗後、遠心分離機によって脱水を行い、ウェットケーキを回収し、80℃で20時間乾燥してポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂を得た。重合率は89%で、得られた樹脂のインヘレント粘度（樹脂4gを1リットルのN,N-ジメチルフォルムアミドに溶解させた溶液の30℃における対数粘度）は1.44 dl/gであった。

## 【0030】

また、得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂をガラス製フラスコに採り、DMFを入れて樹脂の濃度が15%になるように調整し、次いで50℃に保持したまま1時間攪拌し、ポリマーを有機溶媒に溶解した。この試料の光散乱強度(I)は、 $6.1 \times 10^3$  counts/秒であり、DMFのみのブランクの光散乱強度( $I_0$ )は、 $3.7 \times 10^3$  counts/秒であった。この結果、光散乱強度比( $I/I_0$ )は、1.65であった。

## 【0031】

上記ポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂をガラス製フラスコに採り、DMFを入れて樹脂の濃度が15%になるようにポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液を調整した。次いで、表面を洗浄したガラス基板（直径80mm）をスピナー（ミカサ株式会社製 1H-D2）にセットし、該ポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液を約1ml採り、ガラス基板上に滴下した。1段2500回/分にて5秒間、2段4500回/分の回転数にて1分間、ガラス基板を回転した。その後、室温において有機溶媒を自然乾燥によって蒸発させ、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂からなる薄膜を形成した。得られた薄膜の外観は透明であった。この薄

膜の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ ( $R_a$ ) は  $0.12 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0032】

また、洗浄したガラス基板上に Au を蒸着した後、上気と同様の操作を行い、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜を形成した。更に、 $120^\circ\text{C}$ 、0.5 時間、次いで  $80^\circ\text{C}$ 、20 時間の減圧 (約  $4000 \text{ Pa}$ ) での熱処理を行い、薄膜中の溶媒を完全に除去した。この薄膜の上面に Au を蒸着して電極を形成した。比誘電率を 10 として静電容量から膜厚を求めたところ、 $2 \mu\text{m}$  であった。更に、得られた薄膜を  $100^\circ\text{C}$  まで昇温し、直流電源 (菊水電気 (株) 製 POW 35-1A) を使用し、130 V の分極電圧を 5 分間印可した。電圧を印可したまま室温まで冷却したところ、問題なく分極が可能であった。

#### 【0033】

##### 〔実施例 2〕

実施例 1 で得られたのポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂 ( $I/I_0 = 1.65$ ) をガラス製フラスコに採り、実施例 1 における DMF の代わりにテトラヒドロフラン (THF) を入れて該樹脂の濃度が 15% になるように、ポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液を調整した。次いで、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂からなる薄膜を形成した。得られた薄膜の外観は透明であった。この薄膜の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ ( $R_a$ ) は  $0.10 \mu\text{m}$  であった。

#### 【0034】

また、実施例 1 と同様にして、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜の両面に Au 電極を形成した。比誘電率を 10 として静電容量から膜厚を求めたところ、 $2 \mu\text{m}$  であった。この薄膜に、実施例 1 と同様に分極電圧を印可し、電圧を印可したまま室温まで冷却したところ、問題なく分極が可能であった。

#### 【0035】

##### 〔実施例 3〕

ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の濃度を 5% とした以外は、実施例 2 と同様にしてポリ弗化ビニリデン系共重合体の溶液を調整した。次いで、実施例 1 と

同様の操作を行い、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂からなる薄膜を形成した。得られた薄膜の外観は透明であった。この薄膜の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ ( $R_a$ ) は  $0.10\ \mu\text{m}$  であった。

#### 【0036】

また、実施例 1 と同様にして、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜の両面に Au 電極を形成した。比誘電率を 10 として静電容量から膜厚を求めたところ、 $0.5\ \mu\text{m}$  であった。この薄膜に、分極電圧を 33 V とした他は、実施例 1 と同様に分極電圧を印可し、電圧を印可したまま室温まで冷却したところ、問題なく分極が可能であった。

#### 【0037】

##### 〔実施例 4〕

実施例 1 と同様の操作により、弗化ビニリデンと 3 弗化エチレンとの仕込みモル比 81/19 で懸濁重合を行い、重合完了後、重合体スラリーを脱水した後、ウェットケーキを洗浄缶へ移した。

#### 【0038】

次いで、実施例 1 と同様の攪拌・静置・分離の操作を 1 回行った。水洗後、遠心分離によって脱水を行い、ウェットケーキを回収し、 $80^\circ\text{C}$  で 20 時間乾燥してポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂を得た。得られた樹脂のインヘレント粘度は  $1.45\ \text{dl/g}$  であった。

#### 【0039】

また、得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂について、実施例 1 と同様にして、光散乱強度 ( $I$ ) を測定したところ、 $32.4 \times 10^3\ \text{counts/秒}$  であり、DMF のみのブランクの光散乱強度 ( $I_0$ ) は、 $3.7 \times 10^3\ \text{counts/秒}$  であった。この結果、光散乱強度比 ( $I/I_0$ ) は、8.76 であった。

#### 【0040】

次いで、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリ弗化ビニリデン系樹脂の薄膜を形成した。得られた薄膜の外観は透明であった。表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ ( $R_a$ ) は、 $0.32\ \mu\text{m}$  であった。

## 【0041】

また、実施例1と同様にして、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜の両面にAu電極を形成した。比誘電率を10として静電容量から膜厚を求めたところ、 $2\mu\text{m}$ であった。この薄膜に、実施例1と同様に分極電圧を印可し、電圧を印可したまま室温まで冷却したところ、問題なく分極が可能であった。

## 【0042】

## 〔実施例5〕

内容量10リットルのオートクレーブに、イオン交換水8013g、メチルセルロース1.57g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート18.8g、酢酸エチル31.3g、弗化ビニリデン2410g、6弗化プロピレン720gを仕込み（弗化ビニリデンと6弗化プロピレンとの仕込みモル比89/11）、 $28^{\circ}\text{C}$ まで1時間昇温し、昇温開始から23時間の懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水した後、ウェットケーキを洗浄缶へ移し、実施例1と同様に、攪拌・静置・分離の操作を3回行った。

## 【0043】

水洗後、遠心分離機によって脱水を行い、ウェットケーキを回収し、 $80^{\circ}\text{C}$ で20時間乾燥してポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂を得た。重合率は88%で、得られた樹脂のインヘレント粘度は $1.28\text{dl/g}$ であった。

## 【0044】

また、得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂について、実施例1と同様にして、光散乱強度（I）を測定したところ、 $5.7 \times 10^3 \text{ counts/秒}$ であり、DMFのみのブランクの光散乱強度（ $I_0$ ）は、 $3.7 \times 10^3 \text{ counts/秒}$ であった。この結果、光散乱強度比（ $I/I_0$ ）は、1.54であった。

## 【0045】

得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂をガラス製フラスコに採り、THFを入れて該樹脂の濃度が5%になるように、ポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液を調整した。次いで、実施例1と同様の操作により、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂からなる薄膜を形成した。得られた薄膜の外観は透明であった。

この薄膜の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ ( $R_a$ ) は  $0.04 \mu m$  であった。

#### 【0046】

また、実施例 1 と同様にして、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜の両面に Au 電極を形成した。比誘電率を 10 として静電容量から膜厚を求めたところ、 $0.5 \mu m$  であった。この薄膜に、分極電圧を 33 V とした他は、実施例 1 と同様に分極電圧を印可し、電圧を印可したまま室温まで冷却したところ、問題なく分極が可能であった。

#### 【0047】

##### 〔実施例 6〕

内容量 1 リットルのオートクレープに、イオン交換水 600 g、メチルセルロース 0.3 g、ジイソプロピルパーオキシジカーボネート 2.0 g、弗化ビニリデン 120 g、4 弗化エチレン 30 g、6 弗化プロピレン 50 g を仕込み（弗化ビニリデン / 4 弗化エチレン / 6 弗化プロピレンの仕込みモル比 75 / 12 / 13）、35℃まで 1 時間で昇温し、昇温開始から 20.5 時間の懸濁重合を行った。重合完了後、重合体スラリーを脱水した後、ウェットケーキを洗浄缶へ移し、実施例 1 と同様に、攪拌・静置・分離の操作を 3 回行った。水洗後、遠心分離機によって脱水を行い、ウェットケーキを回収し、80℃で 20 時間乾燥してポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂を得た。重合率は 97% で、得られた樹脂のインヘレント粘度は  $1.23 \text{ d.l/g}$  であった。

#### 【0048】

また、得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂について、実施例 1 と同様にして、光散乱強度 ( $I$ ) を測定したところ、 $5.5 \times 10^3 \text{ counts/秒}$  であり、DMF のみのブランクの光散乱強度 ( $I_0$ ) は、 $3.7 \times 10^3 \text{ counts/秒}$  であった。この結果、光散乱強度比 ( $I/I_0$ ) は、1.49 であった。

#### 【0049】

次いで、実施例 1 と同様に、上記ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂をガラス製フラスコに採り、THF を入れ、該樹脂の濃度が 5% になるようにポリ弗化ビ



ニリデン系共重合体の溶液を調整した。この溶液を用いて、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜を形成した。得られた薄膜の外観は透明であった。この薄膜の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ ( $R_a$ ) は  $0.04 \mu m$  であった。

#### 【0050】

また、実施例 1 と同様にして、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜の両面に Au 電極を形成した。比誘電率を 10 として静電容量から膜厚を求めたところ、 $0.5 \mu m$  であった。この薄膜に、分極電圧を 33 V とした他は、実施例 1 と同様に分極電圧を印可し、電圧を印可したまま室温まで冷却したところ、問題なく分極が可能であった。

#### 【0051】

##### 〔実施例 7〕

実施例 1 で得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂 ( $I/I_0 = 1.65$ ) をガラス製フラスコに採り、実施例 1 における DMF の代わりにジエチルカーボネート (DEC) を入れて該樹脂の濃度が 5 % になるように、ポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液を調整した。次いで、実施例 1 と同様の操作を行い、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂からなる薄膜を形成した。得られた薄膜の外観は透明であった。この薄膜の表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ ( $R_a$ ) は  $0.03 \mu m$  であった。

#### 【0052】

また、実施例 1 と同様にして、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜の両面に Au 電極を形成した。比誘電率を 10 として静電容量から膜厚を求めたところ、 $0.5 \mu m$  であった。この薄膜に、分極電圧を 33 V とした他は、実施例 1 と同様に分極電圧を印可し、電圧を印可したまま室温まで冷却したところ、問題なく分極が可能であった。

#### 【0053】

##### 〔比較例 1〕

ウェットケーキを得る操作までは、実施例 1 と同様の操作を行った後、洗浄缶底部にメッシュの篩いを装着し、約 5 倍量の純水を洗浄缶に投入し、1 分間攪拌

した。その後、攪拌を停止し、60分間静置した。洗浄缶の底部から洗浄に使用した純水を抜き出し、ポリマー粒子をほぼ全量洗浄缶内に残した。この一連の洗浄操作を3回行った。水洗後、遠心脱水機によって脱水を行い、ウェットケーキを回収し、80℃で20時間乾燥してポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂を得た。重合率は89%で、得られた樹脂のインヘレント粘度は1.48 dl/gであった。

#### 【0054】

得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体の樹脂について、実施例1と同様にし、光散乱強度(I)を測定したところ、 $45.9 \times 10^3$  counts/秒であり、DMFのみのブランクの光散乱強度( $I_0$ )は、 $3.7 \times 10^3$  counts/秒であった。この結果、光散乱強度比( $I/I_0$ )は、12.4であった。

#### 【0055】

次いで、実施例1と同様にし、ポリ弗化ビニリデン系樹脂の薄膜を形成した。得られた薄膜は、半透明であった。表面粗さを測定したところ、算術平均粗さ(Ra)は、 $0.53 \mu\text{m}$ であった。また、実施例1と同様にし、ポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂の薄膜にAu電極を形成した。静電容量から求めた膜厚は $2 \mu\text{m}$ であった。この薄膜に、130Vの電圧を5分間印可したところ、短絡した。

#### 【0056】

##### 〔比較例2〕

実施例1で得られたポリ弗化ビニリデン系共重合体をガラス製フラスコに採り、DMFを入れて濃度が55%となるようにポリ弗化ビニリデン系共重合体溶液を調整した。次いで実施例1と同様の操作を行い、ガラス基板上にポリ弗化ビニリデン系共重合体の薄膜を形成した。得られた薄膜は半透明となった。表面粗さを測定したところ、算術平均粗さは $2.5 \mu\text{m}$ であった。静電容量から求めた膜厚は $7 \mu\text{m}$ であった。455Vの電圧を5分間印可したところ、短絡した。

#### 【0057】

上記実施例及び比較例を表1及び表2にまとめた。

【0058】

【表1】

表 1

|   | 実施例 1               | 実施例 2               | 実施例 3               | 実施例 4               | 比較例 1               |
|---|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 共重合体組成<br>仕込みモル比                                    | 2F : 3FH<br>81 : 19 | 2F : 3FH<br>81 : 19 | 2F : 3FH<br>81 : 19 | 2F : 3FH<br>81 : 19 | 2F : 3FH<br>81 : 19 |
| 重合後の処理  | 静置・分離<br>3回         | 静置・分離<br>3回         | 静置・分離<br>3回         | 静置・分離<br>1回         | 遠心脱水                |
| インベント粘度   | 1. 44               | 1. 44               | 1. 44               | 1. 45               | 1. 48               |
| 光散乱強度比<br>( $I/I_0$ )                               | 1. 65               | 1. 65               | 1. 65               | 8. 76               | 12. 4               |
| 表面粗さの測定<br>溶媒の種類<br>樹脂の濃度<br>表面粗さ ( $\mu\text{m}$ ) | DMF<br>15%<br>0. 12 | THF<br>15%<br>0. 10 | THF<br>5%<br>0. 10  | DMF<br>15%<br>0. 32 | DMF<br>15%<br>0. 53 |
| 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )                                | 2                   | 2                   | 0. 5                | 2                   | 2                   |
| 分極電圧 (V)<br>分極状況                                    | 130<br>良好           | 130<br>良好           | 33<br>良好            | 130<br>良好           | 130<br>短絡           |

2F : 弗化ビニリデン

3FH : 3弗化エチレン

DMF : ジメチルフォルムアミド

THF : テトラヒドロフラン

【0059】

【表 2】

表 2

|   | 実施例 5                | 実施例 6                        | 実施例 7                | 比較例 2                |
|---|----------------------|------------------------------|----------------------|----------------------|
| 共重合体組成<br>仕込みモル比                                    | 2F : 6F<br>89 : 11   | 2F : 4F : 6F<br>75 : 12 : 13 | 2F : 3FH<br>81 : 19  | 2F : 3FH<br>81 : 19  |
| 重合後の処理  | 静置・分離<br>3回          | 静置・分離<br>3回                  | 静置・分離<br>3回          | 静置・分離<br>3回          |
| インヘント粘度   | 1. 2 8               | 1. 2 3                       | 1. 4 4               | 1. 4 4               |
| 光散乱強度比<br>( $I/I_0$ )                               | 1. 5 4               | 1. 5 4                       | 1. 6 5               | 1. 6 5               |
| 表面粗さの測定<br>溶媒の種類<br>樹脂の濃度<br>表面粗さ ( $\mu\text{m}$ ) | THF<br>5 %<br>0. 0 4 | THF<br>5 %<br>0. 0 4         | DEC<br>5 %<br>0. 0 3 | DMF<br>5 5 %<br>2. 5 |
| 膜厚 ( $\mu\text{m}$ )                                | 0. 5                 | 0. 5                         | 0. 5                 | 7                    |
| 分極電圧 (V)  | 3 3                  | 3 3                          | 3 3                  | 4 5 5                |
| 分極状況  | 良好                   | 良好                           | 良好                   | 短絡                   |

2 F : 弗化ビニリデン

THF : テトラヒドロフラン

3 FH : 3 弗化エチレン

DEC : ジエチルカーボネート

4 F : 4 弗化エチレン

DMF : ジメチルフォルムアミド

6 F : 6 弗化プロピレン

## 【0060】

表 1 の実施例 1、実施例 4 及び比較例 1 の比較により、重合後、静置・分離を行わず、遠心脱水のみの場合（比較例 1）は、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の光散乱強度比が 10 より大きくなり、薄膜の分極に際し短絡したのに比べて、重合後、静置・分離を行うと、ポリ弗化ビニリデン系共重合体の光散乱強度比が 10 以下となり、薄膜分極状況が良好であったことがわかる。また、静置・分離が 1 回（実施例 4）から 3 回に増えると（実施例 1）、共重合体の光散乱強度比が飛躍的に小さくなることがわかる。

## 【0061】

表 2 の実施例 5、実施例 6 のように、実施例 1 と異なる共重合体組成のもので、重合後に、静置・分離を行うことによって、光散乱強度比が 10 以下で、薄

膜の分極状況が良好なものが得られることがわかる。また、表 1 の実施例 2、実施例 3 や表 2 の実施例 7 から、薄膜形成に際し、各種の溶剤の使用が可能であることがわかる。

#### 【0062】

表 2 の比較例 2 は、ポリ弗化ビニリデン系共重合体 100 質量部に対して、これを溶解可能な有機溶媒が 100 質量部に満たない場合であり、溶液が粘調となり、均一な薄膜が得られない。また、膜厚が厚くならざる得ないので、分極に使用する電圧も高くなり、分極に際し短絡した。

#### 【0063】

##### 【発明の効果】

本発明にかかるポリ弗化ビニリデン系共重合体を用いることによって、電界を印可した際にも安定して性質を有するポリ弗化ビニリデン系共重合体樹脂からなる薄膜を得ることができる。このような薄膜は、焦電センサー、圧電センサーなどの各種センサー類、超小型スピーカーなどの音響機器、光メモリーなどの記憶媒体などに利用可能である。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 均質な薄膜を形成することができるポリ弗化ビニリデン系共重合体およびその溶液を提供する。

【解決手段】 ジメチルフォルムアミドの光散乱強度 ( $I_0$ ) に対するジメチルフォルムアミドを溶媒としたポリ弗化ビニリデン系共重合体の濃度が 15% の溶液の光散乱強度 ( $I$ ) の比 ( $I/I_0$ ) が 10 以下であることを特徴とするポリ弗化ビニリデン系共重合体、及び該共重合体とこれを溶解可能な有機溶媒からなる溶液。

【選択図】 なし。

特願 2002-278334

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[000001100]

1. 変更年月日

1990年 8月28日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都中央区日本橋堀留町1丁目9番11号

氏 名

呉羽化学工業株式会社